

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-139828  
(P2001-139828A)

(43)公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51)Int.Cl.  
C 08 L 101/14  
B 32 B 27/00  
C 08 J 3/20  
C 08 L 33/00  
79/02

識別記号

F I  
C 08 L 101/14  
B 32 B 27/00  
C 08 J 3/20  
C 08 L 33/00  
79/02

コード(参考)

K  
Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2000-263856 (P2000-263856)  
(22)出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)  
(31)優先権主張番号 特願平11-248043  
(32)優先日 平成11年9月1日 (1999.9.1)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004828  
株式会社日本触媒  
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
(72)発明者 原田 信幸  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 北山 敏匡  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 足立 芳史  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(74)代理人 100073461  
弁理士 松本 武彦

(54)【発明の名称】 水膨潤性架橋重合体、その組成物とこれらの製造方法および用途

(57)【要約】

【課題】 アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含み、脱塩特性に優れると共に、加圧下の吸収諸特性に優れた実用性の高い水膨潤性架橋重合体組成物を提供する。

【解決手段】 アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む粒子状の水膨潤性架橋重合体組成物であって、次の(1)および/または(2)の要件を満たす。

(1)水膨潤性架橋重合体組成物の嵩密度が0.5 g/m<sup>3</sup>以下である。

(2)アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体の少なくとも一方の嵩密度が0.5 g/m<sup>3</sup>以下である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む粒子状の水膨潤性架橋重合体組成物であって、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項2】 アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む粒子状の水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記アニオン性架橋重合体と前記カチオン性架橋重合体の少なくとも一方が嵩密度0.5g/m<sup>3</sup>以下であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項3】 架橋重合体中の官能基中に含まれる酸性基の50～100モル%が未中和の酸性基であるアニオン性架橋重合体と、架橋重合体中の官能基中に含まれる塩基性基の50～100モル%が未中和の塩基性基であるカチオン性架橋重合体とを含む、請求項1または2記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項4】 カチオン性架橋重合体がポリエチレンimin架橋重合体である、請求項1から3のいずれかに記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項5】 ポリエチレンimin架橋重合体が固形分80重量%以上のポリエチレンimin重合体を架橋させることにより得られる架橋重合体である、請求項4記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項6】 固形分が80重量%より多いアニオン性架橋重合体と、固形分が80重量%より多いカチオン性架橋重合体の両者を、ドライブレンドすることにより得られたものである、請求項1から5のいずれかに記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項7】 カチオン性架橋重合体が、水溶性ポリマーおよび架橋剤を気泡含有下で反応させることにより得られたものである、請求項1から6のいずれかに記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

【請求項8】 嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であり、生理食塩水に対する無加圧下の吸収倍率が少なくとも5g/gである、粒子状のカチオン性架橋重合体。

【請求項9】 カチオン性架橋重合体がポリエチレンimin架橋重合体である、請求項8記載の粒子状のカチオン性架橋重合体。

【請求項10】 少なくとも水溶性ポリマーおよび架橋剤を含む溶液を気泡含有下で架橋反応させる工程を含む、水膨潤性架橋重合体の製造方法。

【請求項11】 水溶性ポリマーがポリアミンである、請求項10記載の水膨潤性架橋重合体の製造方法。

【請求項12】 少なくともポリアミンおよび架橋剤を含む溶液を気泡含有下で架橋反応させて得られたカチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体を混合する工程を含む、水膨潤性架橋重合体組成物の製造方法。

【請求項13】 請求項1から7のいずれかに記載の水膨潤性架橋重合体組成物を含む吸収層を、透液性を有するシートと、不透液性を有するシートとで挟持してな

る、吸収性物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水膨潤性架橋重合体組成物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは嵩密度が特定範囲のアニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む水膨潤性架橋重合体組成物およびその製造方法に関する。本発明はまた、上記水膨潤性架橋重合体組成物を容易に得せるための水膨潤性架橋重合体とその製造方法に関する。本発明はさらに上記水膨潤性架橋重合体組成物の用途に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、合成の吸水材、いわゆる吸水性樹脂が開発され、生理用ナプキン、使い捨ておむつ等の衛生材料の構成素材としてのみならず、止水材、結露防止材、さらに鮮度保持材、溶剤脱水材等の産業用途、綠化、農園芸等の保水、吸水性樹脂の必要な用途に実用化されつつある。上記吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、凝粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、凝粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ヒニル-アクリル酸エチル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、ポリエチレンiminの架橋体等、親水性の高分子化合物に架橋構造をもたせたものが多く知られている。

【0003】 さらに、WO92/20735には、2つの異なるイオンを有し、イオン交換能を有する重合体粒子の組み合わせによる電解質溶液の吸収についての技術的基本概念が開示されており、その技術の適用例が、特開平4-81468号公報、WO98/24382、WO98/37149およびWO99/25393に開示されている。これらの技術は、たとえば、アニオン性の水膨潤性架橋重合体粒子とカチオン性の水膨潤性架橋重合体粒子とを組み合わせることで、前者の有する酸性基と後者の有する塩基性基とが吸収液中の塩によりそれぞれ中和構造をとり、それぞれが水膨潤性となるので、従来の中和された吸水性樹脂よりも優れた膨潤性が発揮できるというものである。さらに、従来の中和処理された吸水性樹脂では問題となっていた電解質をも取り込み、塩効果を抑制することができ、結果として、電解質溶液の吸収能力を従来に比べて飛躍的に高めることができるというものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記したWO92/20735、WO98/24382、WO98/37149では、重合体粒子の組み合わせについての基本技術が開示されているのみであり、実使用に際しての吸収特性を考慮したものではない。またその吸収特性を改善することを目的としてWO99/25393では重合体粒子中にミクロドメインを形成させることを

提案しているが、この場合は逆に脱塩効果の低下が起こることが判明している。特に紙おむつ等の実使用に際しては吸水材の使用効率が重要であり、そのため液体の拡散性、更に電解質浴液に対する吸収特性がより重要であるのにもかかわらず、この点が全く考慮されていない。そのため、上記従来の技術をそのまま紙おむつ等に応用した場合には、吸収速度、吸収倍率、通液性などに問題があり、満足のいく製品は得られない。

【0005】したがって、本発明の課題は、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含み、脱塩特性に優れると共に、加圧下の吸収特性に優れた実用性の高い水膨潤性架橋重合体組成物およびその製造方法を提供することにある。本発明の課題はまた、この水膨潤性架橋重合体組成物を容易に得させるための水膨潤性架橋重合体およびその製造方法と、この水膨潤性架橋重合体組成物の用途をも提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では、以下の構成を提供する。

(1) アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む粒子状の水膨潤性架橋重合体組成物であって、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

(2) アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む粒子状水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記アニオン性架橋重合体と前記カチオン性架橋重合体の少なくとも一方が嵩密度0.5g/m<sup>3</sup>以下であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

【0007】(3) 嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であり、生理食塩水に対する無加圧下の吸収倍率が少なくとも5g/gである、粒子状のカチオン性架橋重合体。

(4) 少なくとも水溶性ポリマーおよび架橋剤を含む溶液を気泡含有下で架橋反応させる工程を含む、水膨潤性架橋重合体の製造方法。

(5) 少なくともポリアミンおよび架橋剤を含む溶液を気泡含有下で架橋反応させて得られたカチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体を混合する工程を含む、水膨潤性架橋重合体組成物の製造方法。

(6) 上記本発明の水膨潤性架橋重合体組成物を含む吸収層を、透液性を有するシートと、不透液性を有するシートとで挟持してなる、吸収性物品。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体とを含むものであり、次の(1)および/または(2)の要件を満たすものである。

(1) カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体の少なくとも一方の嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下である。好みしくは0.4g/m<sup>3</sup>以下である。

(2) 水膨潤性架橋重合体組成物の嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>

以下である。好みしくは0.4g/m<sup>3</sup>以下である。

【0009】尚、本発明における「嵩密度」とは、試料の単位体積当たりの質量であり、一般的に使われる見かけ密度、嵩比重、等と同じ意味である。本発明において「嵩密度」の測定は日本工業規格 K 3362 8.2 に準じて行われる。このように嵩密度を小さくすることで粒子の表面積が大きくなるため、カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体によるイオン交換による脱塩、中和が早く起こり、加圧下における吸収速度が向上する。また、嵩密度が低いことから吸水初期の通液性が向上し、結果として吸収倍率の飽和値(吸収量)も向上する。表面積を大きくするだけであれば粒径を小さくすれば良いのであるが、単に粒径を小さくしただけでは嵩密度が高いため、通液性が低くなる。また、上記したW 092/20735、特開平4-81468号公報、W 098/24382、W 098/37149ではエクストルーダーを用いてミクロドメインが形成するまで混練を繰り返しており、いずれの内部粒子も嵩密度は0.5g/m<sup>3</sup>よりも大きいものである。

【0010】そこで、本発明においては嵩比重が小さく表面積の大きいカチオン性架橋重合体もしくはアニオン性架橋重合体またはそれらの混合組成物を用いることで速い通液速度と高い加圧下吸収速度を両立できることを見出された。本発明において使用されるカチオン性架橋重合体は、重合体分子中の官能基中に含まれる塩基性基の50~100モル%が未中和の塩基性基であることが好みしく、例えば、水膨潤性を示し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された、ポリアルキレンアミン架橋体、ポリビニルアミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビニルビリジン架橋体、ポリビニルビリジンアミンオキシド架橋体、ポリジアリルアミン架橋体、ポリアミドポリアミン架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリルアミド架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリルアミド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸ヒドラジン架橋体、アスパラギン酸ヘキサメチレンジアミン重締合物の架橋体、ポリリシンのような塩基性ポリアミノ酸架橋体、キトサン架橋体およびこれらの重合体の共重合体などを例示できる。これらの中でも特に、ポリエチレンイミン架橋重合体、ポリアリルアミン架橋重合体、およびこれらの誘導体が好みしく、特にポリエチレンイミン架橋重合体が好みしい。

【0011】本発明において使用されるカチオン性架橋重合体は、対応するカチオン性重合体を架橋して該カチオン性重合体中に架橋構造を導入することで得ることができる。すなわち、該カチオン性重合体中の官能基(例

5  
えばアミノ（アミン）基と反応して共有結合を形成し得る基を2個以上有する架橋剤で該カチオン性重合体を架橋して、該カチオン性重合体中に架橋構造を導入することで、前記カチオン性架橋重合体を得ることができ。架橋剤としては、その官能基がアミノ（アミン）基である場合には例え、エポキシ基、アルデヒド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハイドロ基、エステル結合部分、活性二重結合などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、例え、ビスエポキシ化合物；エピクロルヒドリン；ジブロムエチレンなどのジハロゲン化合物；ホルマリン；グリオキザールのようなジアルデヒド化合物；（ボリ）エチレングリコール類のジグリジルエーテル、（ボリ）ブロビングリコール類のジグリジルエーテル、ネオベンズルグリコールなどのジアルコールのジグリジルエーテル類、グリセロールのポリグリジルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレートなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エチル類；アクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸；N、N'-メチレンビスアクリルアミドなどのジ- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物； $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレンジイソシアネート類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋剤の種類および量は、得られるカチオン性架橋重合体の吸収倍率、強度などを考慮しつつ選択されるが、カチオン性重合体がアミノ（アミン）基含有重合体である場合には、高分子のアミンユニットに対し0.01~20モル%の範囲が好ましい。架橋剤量が0.01モル%よりも少ない場合には得られるカチオン性架橋重合体の吸収倍率が低くまた強度が不十分となり、20モル%よりも多い場合には吸収倍率が大きく低下することがある。

【0012】ポリエチレンイミン架橋重合体は、溶媒希釈状態、水溶液状態または無溶媒状態のポリエチレンイミン重合体を架橋することで製造することができるが、水溶液状態のポリエチレンイミン重合体を架橋することが安全性の観点より好ましい。また、架橋後の乾燥による物性低下の防止と、乾燥工程の簡略化のためには、固形分の高いポリエチレンイミン架橋重合体を作製することが望ましく、水溶液状態のポリエチレンイミン重合体の固形分量は80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上が最も好ましい。本発明において使用されるアミオン性架橋重合体は、重合体分子中の官能基中に含まれる酸性基の50~100モル%が未中和の酸性基であることが好ましく、例え、水膨潤性を示し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋され、ポリアクリル酸架橋体などの、酸性基を含有する重合性単量体のホモポリマーあるいはコポリマーを例示できる。酸性基を含有する重合性単量体としては、例え、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、ク

ロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、それらの無水物等のカルボン酸基を有する重合性単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する重合性単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ビニルリン酸等のリン酸基を有する重合性単量体などを例示することができる。これらの中でも特に、ポリアクリル酸架橋重合体、ポリマレイン酸架橋重合体、およびこれらの誘導体が好ましい。

【0013】本発明において、カチオン性架橋重合体とアミオン性架橋重合体は、それぞれの塩基性基および酸性基の70モル%以上が未中和のフリーの形で使用されることが好ましく、100モル%が未中和のフリーの形であることがより好ましい。上記(1)の場合、カチオン性架橋重合体およびアミオン性架橋重合体の少なくとも一方の嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であればよく、(i)カチオン性架橋重合体とアミオン性架橋重合体の両方が嵩密度0.5g/m<sup>3</sup>以下の場合

(ii)カチオン性架橋重合体の嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下で、アミオン性架橋重合体の嵩密度は0.5g/m<sup>3</sup>を越える場合

(iii)アミオン性架橋重合体の嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下で、カチオン性架橋重合体の嵩密度は0.5g/m<sup>3</sup>を越える場合

30 30の3通りがあるが、製造の容易さからは、カチオン性架橋重合体の嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であることが好ましく、上記(iii)の形態が最も簡単である。特にカチオン性架橋重合体として嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下のポリエチレンイミン架橋重合体粒子を用いることが好ましい。

【0014】ポリエチレンイミン架橋重合体は、ガラス転移温度が低いため、乾燥後に室温下で粉碎等を行うことが非常に困難であり、不定形破碎状の粒子を得るために凍結乾燥などの特別な処理が必要となる。また、このような特別な処理により粉碎を行っても、そのままで粒子間の付着性があるため、通常はシリカ等の無機微粒子で表面を被覆する必要がある。一方、ポリエチレンイミン架橋重合体を予め含水ゲルの段階で粉碎し非常に細かくしておき（例え、850μm以下の粒度）、それを乾燥し、次いで少量のシリカ等の無機微粒子もしくは界面活性剤を添加して粉碎するという工程を経ることにより、目的とする嵩密度範囲の凝集粒子とすることができる。この凝集体は通常嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であるため、非常に経済的で実用的な手法により嵩密度0.5g/m<sup>3</sup>以下の架橋重合体粒子を得ることができ

る。

【0015】この他に嵩密度0.5g/m<sup>3</sup>以下のカチオン性またはアニオン性の架橋重合体粒子を製造する方法としては、例えば、加熱によりガスを発生し得る化合物を予めカチオン性またはアニオン性の水溶性高分子に架橋剤とともに添加しておき、加熱することによって架橋と同時に発泡させ低密度の架橋重合体を得る方法、または、カチオン性またはアニオン性の水溶性高分子または重合開始剤を含むカチオン性またはアニオン性の重合性単量体と架橋性化合物の混合物からなる水溶液に不活性ガスを分散させた状態で該混合物を架橋、あるいは重合と共に架橋させ、低密度の架橋重合体を得る方法等の水溶性ポリマーおよび架橋剤を含む溶液を気泡含有下で反応させる方法を挙げることができる。

【0016】水溶性ポリマーおよび架橋剤を気泡含有下で反応させる方法としては、上記記載の方法でもよいが、特に粘性のある水溶性ポリマーと架橋剤とを気泡を含有した状態で架橋反応させる方法が、製造コスト面からも安価で安定的に生産できるため好ましい。この方法において気泡の含有状態を安定にさせるために粘度をコントロールすることが望ましく、たとえば水溶性高分子の分子量、分子組成、高分子構造を制御する方法や温度、圧力を調整する方法、添加剤を添加する方法等により行われるが、簡便な方法としては水溶液の固形分を調整する方法が好ましい。この場合の好ましい固形分量はポリマー溶液の粘度によって異なるが5重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましく、最も好ましくは80重量%以上である。固形分量5重量%未満では乾燥後の収率が悪くなるので好ましくない。ポリマー溶液の粘度は、2mPa<sup>-1</sup>以上が好ましく、100mPa<sup>-1</sup>以上がより好ましく、1,000mPa<sup>-1</sup>以上がさらに好ましく、10,000mPa<sup>-1</sup>以上が最も好ましい。ポリマー溶液中に含まれるポリマーの重合平均分子量は、1,000以上が好ましく、10,000以上がさらに好ましく、1,000,000以上が最も好ましい。ポリマー溶液中に含まれるポリマーの中和率は、75モル%未満であると好ましく、50モル%未満であるとより好ましく、30モル%未満であるとさらに好ましく、10モル%未満であると最も好ましい。上記圧力を調整する方法における減圧度は、75.0mmHg以下が好ましく、20.0mmHg以下がさらに好ましく、10.0mmHg以下が最も好ましい。気泡を含有した後の元の体積に対する体積膨張率は、0.1%以上が好ましく、0.5%以上がより好ましく、1.0%以上がさらに好ましく、5.0%以上が最も好ましい。

【0017】水溶性ポリマーと架橋剤を含泡させながら混合する際の混合装置には特に制限はなく、通常のモーター式の回転式攪拌機やホモジナイザー（日本精機株式会社製）等の高速攪拌機、ホイップオート（愛工舎製作

所株式会社製）等の泡立て器等も目的の嵩比重に合わせて使用できる。また、架橋後の重合体の嵩比重を調整する方法として含泡後のポリマー水溶液の圧力を調整することも可能である。たとえば含泡後に架橋剤混合ポリマー水溶液を減圧下で架橋することにより常圧下で架橋するよりも嵩比重の低い任意の架橋体を製造することができる。また、均一に気泡を含有させることで高濃度の架橋体においても粉碎が容易に行なうことができるようになる。

【0018】このようにして作製された含水架橋体は必要により乾燥、粉碎して使用される。このような、水溶性ポリマーと架橋剤を含む溶液を気泡含有下で架橋反応させる工程を含む水膨潤性架橋重合体の製造方法は、本発明者らが初めて見出したものであり、本発明ではこの製造方法をも提供する。この場合、得られた嵩比重の低い水膨潤性架橋重合体の無加圧下の生理食塩水に対する吸収倍率は少なくとも3g/gであることが好ましく、少なくとも5g/gであることがより好ましい。また、この製法により得られた水膨潤性架橋重合体は、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物におけるカチオン性架橋重合体および/またはアニオン性架橋重合体として用いることができるが、単独で用いることもできる。

【0019】カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体を用いて本発明の水膨潤性架橋重合体組成物を作製する場合には、カチオン性重合体（水溶性ポリマー）としてポリアミンを用い、上記の方法で架橋することで高物性の水膨潤性架橋重合体組成物を得ることができる。そこで、本発明では、少なくともポリアミンおよび架橋剤を含む溶液を気泡含有下で架橋反応させて得られたカチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体を混合する工程を含む水膨潤性架橋重合体組成物の製造方法をも提供する。また、高固形分状態でも固体化しないポリエチレンイミンポリマーを使用することで乾燥工程を必要としない嵩比重の低いカチオン性架橋重合体を直接得ることもできる。

【0020】なお、従来汎用の水溶液重合により得られる含水ゲルを乾燥・粉碎して得られる不定形破碎状の水膨潤性架橋重合体粒子は、通常嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>を越えるものである。また、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下の水膨潤性で自重の何倍もの生理食塩水を吸収することができるカチオン性架橋重合体は本発明者らが初めて見出したものであり、本発明ではこのような嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下であり、生理食塩水に対する無加圧下の吸収倍率が少なくとも5g/gであるカチオン性架橋重合体をも提供する。

【0021】本発明において、カチオン性架橋重合体およびアニオン性架橋重合体の粒度としては、その90重量%以上が85.0～100.0ミクロンの範囲が好ましく、50.0～15.0ミクロンの範囲がより好ましい。本発明におけるカチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体

との使用比率としては、脱塩効果を最大限に発揮させ、高い電解質溶液の吸収能力が発現できる点で、重量割合で10/90~90/10であることが好ましく、20/80~80/20であることがより好ましく、30/70~70/30であることがさらに好ましく、40/60~60/40であることが特に好ましい。

【0022】上記(2)の場合の、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下との水膨潤性架橋重合体組成物は、上記(1)にしたがって、カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体の少なくとも一方の嵩密度を0.5g/m<sup>3</sup>1とすることで容易に得ることができ、それぞれの嵩密度と両者の重量比とを考慮して組成物全体で嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下となるように調整すればよい。また、上記(2)の場合の、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下との水膨潤性架橋重合体組成物は、細かく粉碎したカチオン性架橋重合体粒子と、細かく粉碎したアニオン性架橋重合体粒子を、例えば1~30wt%のバインダーの存在下に混合し、表面でポリイオンコンプレックスを形成しながら両者を凝集造粒する方法によっても製造することができるが、通常の混合造粒方法ではかさ比重が高くなるため、本発明の水膨潤性架橋重合体となり難い。

【0023】本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、カチオン性架橋重合体、アニオン性架橋重合体および必要に応じてその他の添加剤を混合することにより得ることができます。カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体の混合は、両者を乾燥物の状態で混合するいわゆるドライブレンドや、一方を乾燥物粉末としておき、これと他方のゲル(粉碎物)とを混合後粉碎する、あるいは両者をゲル状体で混合後乾燥するいわゆるゲルブレンドを挙げることができるが、ゲルブレンドでは粒子間の密着度が増してかさ比重が高くなるので、ドライブレンドが好ましく、その混合機としては、ニーダー、万能混合機、エクストルーダー、ナウターミキサー、リボンミキサー、バトルミキサー、エアーミックス、コニカルブレンダーなどを例示することができる。尚、本発明でいふ「乾燥物」とは含水率が20重量%未満(固形分が80重量%より多い)の状態をさし、一方「ゲル」とは含水率が20重量%以上(固形分が80重量%以下)の状態をさすものと定義する。

【0024】本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、カチオン性架橋重合体およびアニオン性架橋重合体以外のその他の添加剤(例えば分散剤としてのシリカ等の無機微粒子など)を含んでいてもよいが、粒子状であることが必要である。好ましくは、水膨潤性架橋重合体組成物におけるカチオン性架橋重合体およびアニオン性架橋重合体の合計量は95重量%以上であることが好ましく、99重量%以上であることがより好ましい。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物の加圧下吸収倍率は、4時間経過後の倍率については、20g/g以上が好ましく、30g/g以上がさらに好ましく、40g/g以上が最も最も

好ましく、また、20時間経過後の倍率については、30g/g以上が好ましく、40g/g以上がさらに好ましく、45g/g以上が最も好ましい。

【0025】本発明にかかる水膨潤性架橋重合体組成物の加圧下の吸収効率は、1.0以上が好ましく、1.2以上がさらに好ましく、1.5以上が最も好ましい。本発明にかかる水膨潤性架橋重合体組成物の加圧下吸収倍率は、8500~5000μmの粒度、5000~3000μmの粒度および3000μm以下の粒度の、各粒度の組成物において、0.083時間経過後の加圧下吸収倍率が10g/g以上であると好ましく、20時間経過後の加圧下吸収倍率が40g/g以上であると好ましい。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物の脱塩量は、0.3g/g以上が好ましく、0.35g/g以上がさらに好ましく、0.4g/g以上が最も好ましい。

【0026】本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、水、体液、生理食塩水、尿、血液、セメント水、肥料含有水などの各種液体を吸収することができる、これを含む吸収物品として用いることができる。かかる吸収物品は、使い捨ておむつや生理ナプキン、失禁パット等などの人体に接する用途；油中の水の分離材；その他の脱水または乾燥剤；植物や土壤などの保水材；ヘドロなどの凝固剤；結露防止剤；電線あるいは光ファイバー用止水材；土木建築用止水材など、吸水、保水、潤滑、膨潤、ケル化を必要とする各種産業用途に有用である。かかる吸収物品の構成としては、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物を含む吸収層を、透液性を有するシートと、不透液性を有するシートとで挟持してなる構成が挙げられる。

【0027】上記の透液性を有するシートとは、水性液体を透過する性質を備えた材料からなるシートであり、例えば、不織布、織布；ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエチル、ポリアミド等からなる多孔質の合成樹脂フィルム等が挙げられる。上記の不透液性を有するシートとは、水性液体を透過しない性質を備えた材料からなるシートであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、ポリ塩化ビニルなどからなる合成樹脂フィルム；これら合成樹脂フィルムと不織布との複合材からなるフィルム；上記合成樹脂と織布との複合材からなるフィルム等が挙げられる。なお、不透液性を有するシートは、蒸気を透過する性質を備えていてよい。

【0028】また、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物を吸収物品に使用する場合には、前記したような方法で予めカチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体を混合したものを用いても良いが、吸収物品を作製する際にカチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体が混合されるような形態で用いてもかまわない。なお、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物に、さらに消臭剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短纖維、肥

11  
料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、水膨潤性架橋重合体組成物や吸収物品に種々の機能を付与させてもよい。

## 【0029】

【実施例】以下に実施例と比較例により、さらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中で「部」、「%」とは特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。なお、水膨潤性架橋重合体組成物の諸物性の測定は、以下の方法により行った。

(a) 生理食塩水に対する無加圧下吸収倍率  
架橋重合体粒子0.2gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を架橋重合体粒子を用いないで行い、そのときの重量W0(g)を測定した。そして、無加圧下吸収倍率(g/g)を、以下の式に従って算出した。

$$【0030】 \text{無加圧下吸収倍率} (g/g) = (W_1 - W_0) / W_0$$

尚、本発明における無加圧下吸収倍率の測定にあたっては、500～300ミクロンの粒子を用いた。

## (b) 加圧下吸収倍率

ステンレス400メッシュの金網(目の大ささ38μm)を底に融着させた内径60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、水膨潤性架橋重合体組成物0.9gを均一に散布し、その上に水膨潤性架橋重合体組成物に対して、5.0g/cm<sup>2</sup>の荷重を均一に加えることができるよう総重量が調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒の壁面との間に隙間が生じ、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した(Wa)。

【0031】直徑150mmのペトリ皿の内側に直徑90mmのガラスフィルターを置き、塩水(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの)をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加えた。その上に直徑90mmの滤紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。上記測定装置一式を前記濡った滤紙上にのせ、液を荷重下で吸収させた。水膨潤性架橋重合体組成物が所定時間液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量を再測定した(Wb)。そして加圧下吸収倍率を以下の式により求めた。上記測定はピストンと荷重が載ったまま行われ、重量測定後、測定装置一式を前

記濡った滤紙上に再度のせ、次の所定時間まで塩水を荷重下で吸収させ、この操作を繰り返して、塩水吸収速度を比較した。単位時間あたりに大きな塩水吸収倍率を示すほど、塩水吸収速度が速いことになる。

$$【0032】 \text{加圧下吸収倍率} (g/g) = (W_b - W_a) / W_a$$

(c) 加圧下の吸収効率、ゲルの上層、中層、下層の加圧下吸収倍率

10 開平10-265582号公報に記載の方法にしたがって、加圧下の吸収効率を求めた。すなわち、上記加圧下の吸収倍率の測定を4時間行った後すぐに、支持円筒内部に塩水を吸収し膨潤した水膨潤性架橋重合体組成物(膨潤ゲル)が存在した状態でかつピストンと荷重をのせたまま、滤紙から測定装置一式をはずし、直徑90mmの滤紙(アドバンチック東洋株式会社製、No.2)を10枚重ねたもののに2分間載置し、支持円筒内部および膨潤ゲル粒子間に存在する塩水(水膨潤性架橋重合体組成物が吸収していない隙間塩水)を取り除いた後、支持円筒内部に膨潤ゲルが存在した状態でかつピストンと荷重をのせたまま重量Wc(g)を測定した。あらかじめ測定しておいた支持円筒の重量Wd(g)とピストンと荷重の総重量We(g)をWc(g)から引き、隙間塩水を取り除いたあと膨潤ゲルの重量Wf(g)を求めた。

【0033】次に、支持円筒からピストンと荷重を取り、支持円筒内部にある膨潤ゲルを上から該膨潤ゲルの重量Wf(g)の1/3重量づつ取り出し、ゲルの上層、中層、下層とした。取り出したゲルの上層をアルミカップに取り、180°C×3時間で乾燥させ、乾燥物の重量を、吸収された塩水の固形分により補正してゲル上層の加圧下吸収倍率G1(g/g)を求めた。このとき、水膨潤性架橋重合体組成物に取り込まれた塩水成分は5.0%としてゲルの加圧下吸収倍率を計算(取り込まれた塩水の濃度をもとの塩水の濃度の5.0%として計算)した。同様の操作を、取り出したゲルの下層、中層についても行い、ゲル下層の加圧下吸収倍率G2(g/g)、ゲル中層の加圧下吸収倍率を求めた。

【0034】そして加圧下の吸収効率を、次式に従い算出した。

$$\text{加圧下の吸収効率} = G_1 / G_2$$

## (d) 岩密度

日本工業規格K3362-8.2に記載の方法にしたがって岩密度を求めた。なお、測定器としては威持科学器機製作所社製の岩密度測定器を用いた。粒径分布による偏りをなくすため十分に混合された試料1200mlをダンパーを閉めた漏斗に入れた後、速やかにダンパーをあけ、試料を受器に落とした。受器から盛り上がった試料をガラス棒で掠り落とした後、試料の入った受器の重量を0.1gまで正確に量った。次式に従い、岩密度を

算出した。なお、嵩密度測定時の架橋重合体粒子または水膨潤性架橋重合体組成物の固形分（測定基準）は80重量%より多い状態で測定した。測定時の温度は25±2°Cであり、相対湿度は30±5.0%であった。

$$[0035] \text{嵩密度 (g/m l)} = (C - A) / B$$

A: 受器の重さ (g)

B: 受器の内容量 (m l)

C: 試料の入った受器の重さ (g)

(e) 固形分

直径5.0 mmのアルミ皿の重量を0.0001 gまで正確に計った(Waとする)。試料約1 gを0.0001 gまで正確に計りとり(Wbとする)、そのアルミ皿上に均一に散布し、無風乾燥機で150°Cで乾燥した。1時間後、乾燥機から取り出し、デシケーター中で約10分放冷した後、重量を0.0001 gまで正確に測定した(Wcとする)。次式に従い、固形分を算出した。

$$[0036] \text{固形分 (wt\%)} = (Wc - Wa) / Wb$$

(f) 脱塩量

水膨潤性架橋重合体組成物1.0 gを20.0 m lのビーカーに取り100 gの生理食塩水(0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液)中に投入し静かに攪拌膨潤させた。4時間膨潤後、膨潤ゲルを含んだ液を吸引ろ過し、分取したろ液の塩W1 (g)とろ液の電気伝導率から求めた塩化ナトリウム濃度C1 (重量%)からゲル中に取り込まれた脱塩量(g/g)を求めた。

$$\text{脱塩量 (g/g)} = 0.9 - W1 \times C1 / 100$$

【実施例A-1】内部を攪拌できるように攪拌機を設置した2 Lのビーカーに、30%のポリエチレンイミン（商品名：エボミンP-1000、株式会社日本触媒製）1000 gを入れた。つぎに架橋剤としてのエチレングリコールジグリシルエーテル（商品名：デナコールE-X-810、ナガセ化成工業株式会社製）30 gを攪拌しながら加えた。そして1分間、溶液が均一になるように攪拌した。その後容器を密封し60°Cの恒温槽に入れ、反応を行った。3時間後、系温度を室温にまで冷却し、生成した塊状ゲルを卓上型粉碎器で850ミクロン以下の粒子径に粉碎した。得られた粉状含水ゲルを60°Cで2時間熱風乾燥し、その後、無機微粒子（商品名：エロジルR 972、日本エロジル社製）を0.9 g添加して均一に分布するようによく混合し、卓上型粉碎器で850ミクロン以下の粒子径に粉碎し、カチオン性の架橋重合体粒子（A1）を得た。850ミクロン通過収率は96.5%であった。架橋重合体粒子（A1）は生理食塩水の無加压下の吸収倍率が6.5 g/gであった。また、架橋重合体粒子（A1）は850ミクロン～500ミクロンの粒子を29.3%、500ミクロン～300ミクロンの粒子を39.4%、300ミクロン～150ミクロンの粒子を27.6%、150ミクロン以下の粒子を3.7%含んでいた。また、架橋重合体粒子（A1）の固形分、嵩密度を測定し、表1に記載

10 20 30 40 50

した。

【0037】【実施例A-2】内部を攪拌できるように攪拌機を設置した2 Lのビーカーに、30%のポリエチレンイミン（商品名：エボミンP-1000、株式会社日本触媒製）1000 gを入れた。つぎに架橋剤としてのN、N' - メチレンビスアクリルアミド（日東化学工業株式会社製）18 gを純水100 gとメタノール20 gとからなる混合浴媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら加えた。そして1分間、溶液が均一になるように攪拌した。その後容器を密封し60°Cの恒温槽に入れ、反応を行った。3時間後、系温度を室温にまで冷却し、生成した塊状ゲルを2.4 mmの孔径を有するミートチャッパーで粉碎した。得られた粉状含水ゲルを60°Cで2時間熱風乾燥し、その後、無機微粒子（商品名：エロジルR 972、日本エロジル社製）を3 g添加して均一に分布するようによく混合し、卓上型粉碎器で850ミクロン以下の粒子径に粉碎し、カチオン性の架橋重合体粒子（A2）を得た。850ミクロン通過収率は76.1%であった。架橋重合体粒子（A2）は生理食塩水の無加压下の吸収倍率が9.2 g/gであった。また、架橋重合体粒子（A2）は850ミクロン～500ミクロンの粒子を54.3%、500ミクロン～300ミクロンの粒子を33.8%、300ミクロン～150ミクロンの粒子を11.3%、150ミクロン以下の粒子を0.6%含んでいた。また、架橋重合体粒子（A2）の固形分、嵩密度を測定し、表1に記載した。

【0038】【実施例A-3】内部を攪拌できるように攪拌機を設置した2 Lのビーカーに、30%のポリエチレンイミン（商品名：エボミンP-1000、株式会社日本触媒製）1000 gを入れた。つぎに架橋剤としてのN、N' - メチレンビスアクリルアミド（日東化学工業株式会社製）30 gを純水200 gとメタノール20 gとからなる混合浴媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら加えた。そして1分間、溶液が均一になるように攪拌した。その後容器を密封し60°Cの恒温槽に入れ、反応を行った。3時間後、系温度を室温にまで冷却し、生成した塊状ゲルを卓上型粉碎器で850ミクロン以下の粒子径に粉碎した。得られた粉状含水ゲルを60°Cで2時間熱風乾燥し、その後、無機微粒子（商品名：エロジルR 972、日本エロジル社製）を0.9 g添加して均一に分布するようによく混合し、卓上型粉碎器で850ミクロン以下の粒子径に粉碎し、カチオン性の架橋重合体粒子（A3）を得た。850ミクロン通過収率は98%であった。架橋重合体粒子（A3）の電子顕微鏡写真を図1に示した。架橋重合体粒子（A3）は生理食塩水の無加压下の吸収倍率が7.6 g/gであった。また、架橋重合体粒子（A3）は850ミクロン～500ミクロンの粒子を22.6%、500ミクロン～300ミクロンの粒子を35.1%、300ミクロン～150ミクロンの粒子を34.6%、150ミクロン以下の

粒子を7.7%含んでいた。また、架橋重合体粒子(A3)の固形分、嵩密度を測定し、表1に記載した。

【0039】【比較例A-1】滴下ロート、攪拌機、温度計および還流冷却器を備え、内部にバッフルを取り付けた2Lのセバラブルフラスコに、無機微粒子(商品名:エアロジルR972、日本エアロジル社製)6gを含むシクロヘキサン溶液600mLを仕込み、室温下に攪拌を行った。次に予め0°Cに冷却した30%のポリエチレンイミン(商品名:エボミンP-1000、株式会社日本触媒製)337.3gおよび純水102.5gからなる親水性高分子化合物水溶液に、架橋剤としてのN,N'-メチレンビスアクリラミド(日東化成工業株式会社製)10.12gを純水50gとメタノール100gとからなる混合溶媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら加えて、架橋剤および親水性高分子化合物を含む水性液を調製し、ついでこの溶液を室温下にシクロヘキサン溶液に攪拌しながら加えた。攪拌下、徐々に系の温度を6.5°Cにまで昇温し、6.5°Cで3時間反応を行った。その後系温度を室温にまで冷却し、生成した含水球状ゲルを吸引ろ過した。得られた含水球状ゲルを水洗することなしに6.0°Cで2時間熱風乾燥することにより、カチオン性の架橋重合体粒子(A4)を得た。架橋重合体粒子(A4)は生理食塩水の無加圧下の吸収倍率が7.0g/gであった。また、架橋重合体粒子(A4)は850ミクロン～500ミクロンの粒子を54.1%、500ミクロン～300ミクロンの粒子を29.9%、300ミクロン～150ミクロンの粒子を14.2%、150ミクロン以下の粒子を1.8%含んでいた。

また、架橋重合体粒子(A4)の固形分、嵩密度を測定し、表1に記載した。

【0040】【比較例A-2】滴下ロート、攪拌機、温度計および還流冷却器を備え、内部にバッフルを取り付けた2Lのセバラブルフラスコに、無機微粒子(商品名:エアロジルR972、日本エアロジル社製)6gを含むシクロヘキサン溶液600mLを仕込み、室温下に攪拌を行った。次に予め0°Cに冷却した30%のポリエチレンイミン(商品名:エボミンP-1000、株式会社日本触媒製)337.3gおよび純水102.5gからなる親水性高分子化合物水溶液に、架橋剤としてのエチレングリコールジグリジルエーテル(商品名:デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製)の5.0%水溶液21.8gを攪拌しながら加えて、架橋剤および親水性高分子化合物を含む水性液を調製し、ついでこの溶液を室温下にシクロヘキサン溶液に攪拌しながら加えた。攪拌下、徐々に系の温度を6.5°Cにまで昇温し、6.5°Cで3時間反応を行った。その後系温度を室温にまで冷却し、生成した含水球状ゲルを吸引ろ過した。得られた含水球状ゲルを水洗することなしに6.0°Cで2時間熱風乾燥することにより、カチオン性の架橋重合体粒子(A5)を得た。架橋重合体粒子(A5)の電子顕

微鏡写真を図2に示した。架橋重合体粒子(A5)は生理食塩水の無加圧下の吸収倍率が9.5g/gであった。また、架橋重合体粒子(A5)は仕込みに対する850～150ミクロンの粒子の収率が9.9%であった。また、架橋重合体粒子(A5)は850ミクロン～500ミクロンの粒子を11.9%、500ミクロン～300ミクロンの粒子を43.0%、300ミクロン～150ミクロンの粒子を44.1%、150ミクロン以下の粒子を1.0%含んでいた。架橋重合体粒子(A5)の固形分、嵩密度を測定し、表1に記載した。

【0041】【参考例B-1】アクリル酸70.00部、共重合架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリラミド0.15部、および脱イオン水275.32部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、閉開可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23°Cの温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2,2'-アソビス(2-アミジンプロパン)2塩酸塩の1.0重量%水溶液2.12部、過酸化水素の1.0重量%水溶液0.67部、L-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.75部をそれぞれ添加したところ、3分後に重合が開始し、2.5分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチャッパーを通してしめ細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを150°Cの熱風乾燥機中で1時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目聞き850ミクロンの金網を通してしめ、通過物を分取して、アニオン性の架橋重合体粒子(B1)を得た。架橋重合体粒子(B1)は生理食塩水の無加圧下の吸収倍率が7.1g/gであった。架橋重合体粒子(B1)は、850～500ミクロンの粒子を33.7%、500～300ミクロンの粒子を45.3%、300～150ミクロンの粒子を19.8%、150ミクロン以下の粒子を1.2%含んでいた。

【0042】【参考例B-2】アクリル酸70.00部、共重合性架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリラミド0.30部、および脱イオン水275.17部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、閉開可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23°Cの温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2,2'-アソビス(2-アミジンプロパン)2塩酸塩の1.0重量%水溶液2.12部、過酸化水素の1.0重量%水溶液0.67部、L-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.75部をそれぞれ添加したところ、3分後に重合が開始し、2.5分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチャッパーを通してしめ細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを150°Cの熱風乾燥機中で1時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目聞き850ミクロン

の金網を通過せしめ、通過物を分取して、アニオン性の架橋重合体粒子（B2）を得た。架橋重合体粒子（B2）は生理食塩水の無加圧下の吸収倍率が5.9g/gであった。架橋重合体粒子（B2）は、850～500ミクロンの粒子を39.0%、500～300ミクロンの粒子を39.0%、300～150ミクロンの粒子を21.8%、150ミクロン以下の粒子を0.2%含んでいた。

【0043】【参考例B-3】アクリル酸70.00部、共重合性架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.45部、および脱イオン水274.99部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、閉鎖可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23°Cの温度に保ちながら反応系の窒素置换を続けた。次いで攪拌下に2,2'-アゾビス(2-アミジンプロパン)2塩酸塩の10重量%水溶液2.12部、過酸化水素の10重量%水溶液0.70部、L-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.75部をそれぞれ添加したところ、3分後に重合が開始し、25分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートショッパーを通過せしめ細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを150°Cの熱風乾燥機中で1時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、アニオン性の架橋重合体粒子（B3）を得た。架橋重合体粒子（B3）は生理食塩水の無加圧下の吸収倍率が5.6g/gであった。架橋重合体粒子（B3）は、850～500ミクロンの粒子を34.1%、500～300ミクロンの粒子を42.5%、300～150ミクロンの粒子を0.3%含んでいた。

22.1%、150ミクロン以下の粒子を1.3%含んでいた。また、圆形分、高密度を測定し、表1に記載した。

【0044】【参考例B-4】アクリル酸70.00部、共重合性架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.60部、および脱イオン水274.84部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、閉鎖可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23°Cの温度に保ちながら反応系の窒素置换を続けた。次いで攪拌下に2,2'-アゾビス(2-アミジンプロパン)2塩酸塩の10重量%水溶液2.12部、過酸化水素の10重量%水溶液0.70部、L-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.75部をそれぞれ添加したところ、3分後に重合が開始し、25分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートショッパーを通過せしめ細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを150°Cの熱風乾燥機中で1時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、アニオン性の架橋重合体粒子（B4）を得た。架橋重合体粒子（B4）は生理食塩水の無加圧下の吸収倍率が5.2g/gであった。架橋重合体粒子（B4）は、850～500ミクロンの粒子を36.3%、500～300ミクロンの粒子を42.5%、300～150ミクロンの粒子を20.3%、150ミクロン以下の粒子を0.9%含んでいた。

【0045】

【表1】

	架橋重合体 粒子 ( $\mu\text{m}$ )	粒度 ( $\mu\text{m}$ )	圓形分 (%)	真密度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
実施例 A-1	(A 1)	850~500	88.6	0.393
		500~300	87.4	0.353
		300~150	86.6	0.314
	全体(850以下)	87.3	0.310	
実施例 A-2	(A 2)	850~500	85.8	0.237
		500~300	85.9	0.252
		300~150	85.5	0.260
	全体(850以下)	85.7	0.257	
実施例 A-3	(A 3)	850~500	90.9	0.269
		500~300	90.9	0.281
		300~150	90.9	0.314
	全体(850以下)	90.9	0.297	
比較例 A-1	(A 4)	850~500	87.3	0.610
		500~300	87.1	0.617
		300~150	85.9	0.634
	全体(850以下)	86.3	0.625	
比較例 A-2	(A 5)	850~500	85.4	0.660
		500~300	85.3	0.601
		300~150	84.8	0.644
	全体(850以下)	85.1	0.654	
参考例 B-3	(B 3)	850~500	98.4	0.620
		500~300	98.4	0.616
		300~150	98.1	0.610
	全体(850以下)	98.3	0.625	

【0046】【実施例1～4】粒子径が500～300ミクロンの範囲であるカチオン性の架橋重合体粒子(A3)100重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアニオン性の架橋重合体粒子(B1)、(B2)、(B3)、(B4)100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水膨潤性架橋重合体組成物(1)、(2)、(3)、(4)を得た。塩水(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5g)に溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの)に対するそれぞれの4時間後の加圧下吸収倍率と、20時間後の加圧下吸収倍率を表2に示した。その結果を図3、図4に表した。図3は4時間後の加圧下吸収倍率を示すものであり、図4は20時間後の加圧下吸収倍率を示すものである。

【0047】【比較例1～4】粒子径が500～300\*40

\*ミクロンの範囲であるカチオン性の架橋重合体粒子(A4)100重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアニオン性の架橋重合体粒子(B1)、(B2)、(B3)、(B4)100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水膨潤性架橋重合体組成物(5)、(6)、(7)、(8)を得た。塩水(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5g)に溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの)に対するそれぞれの4時間後の加圧下吸収倍率と、20時間後の加圧下吸収倍率を表3に示した。その結果を図3、図4に表した。図3は4時間後の加圧下吸収倍率を示すものであり、図4は20時間後の加圧下吸収倍率を示すものである。

【0048】

【表2】

	水膨潤性架橋 重合体組成物	カチオン性架橋 重合体粒子	アニオン性架橋 重合体粒子	密度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	加圧下吸収倍率(g/g)
実施例1	(1)	(A 3)	(B 1)	0.395	44.1 48.7
実施例2	(2)	(A 3)	(B 2)	0.386	43.3 47.3
実施例3	(3)	(A 3)	(B 3)	0.397	41.7 45.3
実施例4	(4)	(A 3)	(B 4)	0.381	40.4 44.8

【0049】

【表3】

	水膨潤性架橋 重合体組成物	カチオン性架橋 重合体粒子	アニオン性架橋 重合体粒子	嵩密度 (g/m <sup>3</sup> )	加圧下吸収倍率(g/g)
比較例1	(5)	(A 4)	(B 1)	0. 612	29. 4 33. 3
比較例2	(6)	(A 4)	(B 2)	0. 605	37. 3 42. 6
比較例3	(7)	(A 4)	(B 3)	0. 597	36. 7 41. 1
比較例4	(8)	(A 4)	(B 4)	0. 610	35. 4 40. 4

【0050】表2、3に見るように、嵩密度が0. 5 g/m<sup>3</sup>以下のカチオン性架橋重合体を用いた実施例1～4では、嵩密度が0. 5 g/m<sup>3</sup>を越えるカチオン性架橋重合体を用いた比較例1～4に比べて、4時間後、20時間後の加圧下吸収倍率が高い。4時間後の加圧下吸収倍率が高いということは、塩水の吸収速度が速いということである。20時間後の加圧下吸収倍率はばば飽和値を示すため、これが高いということは、加圧下における吸収倍率の飽和値(吸収量)が高いということである。

【実施例5～6】実施例1、3で得られた粒子状水膨潤\*

	水膨潤性架橋 重合体組成物	ゲル上層の 加圧下吸収倍率 (g/g)	ゲル中層の 加圧下吸収倍率 (g/g)	ゲル下層の 加圧下吸収倍率 (g/g)	加圧下の 吸収効率
実施例5	(1)	51. 6	49. 1	27. 4	1. 88
実施例6	(3)	48. 1	46. 3	30. 1	1. 60
比較例5	(5)	30. 8	28. 8	27. 6	1. 12
比較例6	(7)	35. 4	42. 9	33. 3	1. 06

【0053】表4に見るように、嵩密度が0. 5 g/m<sup>3</sup>以下のカチオン性架橋重合体を用いた実施例5～6では、嵩密度が0. 5 g/m<sup>3</sup>を越えるカチオン性架橋重合体を用いた比較例5～6に比べて、加圧下の吸収効率が高い。吸液部分に最も近い下層から最も遠い上層への液の運搬性が高いことを示しており、効率的な吸水が行われていることが分かる。

【実施例7】カチオン性の架橋重合体粒子(A3)の850～500ミクロンの粒子、500～300ミクロンの粒子、300ミクロン以下の粒子を各100重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアニオン性の架橋重合体粒子(B3)100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水膨潤性架橋重合体組成物(9)～(11)を得た。塩水(塩化カリウム2. 0 g、硫酸ナトリウム2. 0 g、リン酸二水素アンモニウム0. 85 g、リン酸水素二アンモニウム0. 15 g、塩化カルシウム二水和物0. 25 g、塩化マグネシウム六水和物0. 5 g)に溶解のための脱イオン水を加え総重量1000 gとしたもの)に対するそれぞれの加圧下吸

\*性架橋重合体組成物(1)、(3)を用いて4時間後のゲル上層の加圧下吸収倍率、ゲル中層の加圧下吸収倍率、ゲル下層の加圧下吸収倍率、加圧下の吸収効率を測定した。その結果を表4に示した。

【0051】【比較例5～6】比較例1、3で得られた粒子状水膨潤性架橋重合体組成物(5)、(7)を用いて4時間後のゲル上層の加圧下吸収倍率、ゲル中層の加圧下吸収倍率、加圧下の吸収効率を測定した。その結果を表4に示した。

【0052】

【表4】

吸収倍率(0. 083時間後、0. 5時間後、1時間後、4時間後、20時間後)を表5に示す。

【0054】【比較例7】カチオン性の架橋重合体粒子(A4)の850～500ミクロンの粒子、500～300ミクロンの粒子、300ミクロン以下の粒子を各100重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアニオン性の架橋重合体粒子(B3)100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水膨潤性架橋重合体組成物(12)～(14)を得た。塩水(塩化カリウム2. 0 g、硫酸ナトリウム2. 0 g、リン酸二水素アンモニウム0. 85 g、リン酸水素二アンモニウム0. 15 g、塩化カルシウム二水和物0. 25 g、塩化マグネシウム六水和物0. 5 g)に溶解のための脱イオン水を加え総重量1000 gとしたもの)に対するそれぞれの加圧下吸収倍率(0. 083時間後、0. 5時間後、1時間後、4時間後、20時間後)を表5に示す。

【0055】

【表5】

粒径 (μm)	比較例 7			実施例 7		
	850~500	500~300	300以下	850~500	500~300	300以下
水溶性架橋重合体組成物 (g)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
0.083hr	7.3	9.4	11.8	12.0	15.1	15.9
0.5hr	15.8	20.5	21.8	23.7	27.8	28.6
1hr	21.0	26.6	26.0	28.5	33.3	33.5
4hr	31.4	36.7	36.9	36.6	41.7	40.5
20hr	38.3	41.1	39.8	40.4	45.3	43.2

【0056】表5に見るように、嵩密度が0.5g/m<sup>1</sup>を超える場合、粒径が小さいと表面積が大きくなるため、吸収速度は速いが（短時間での吸収倍率が高い）、吸収倍率の飽和値（20時間での吸収倍率）はむしろ低下する。一方、嵩密度が0.5g/m<sup>1</sup>以下の場合は、吸収速度も速く（短時間での吸収倍率が高い）、かつ吸収倍率の飽和値（20時間での吸収倍率）も高い。吸収速度が速いのは内部表面積が大きいためであり、吸収倍率の飽和値が高いのは、吸水初期の通液性が高いためと推測される。

【実施例8～11】850ミクロン以下の粒子径のカチオン性の架橋重合体粒子（A1）、（A2）を各100重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアミオン性の架橋重合体粒子（B1）、（B3）を各100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水溶性架橋重合体組成物（15）～（18）を得た。塩水（塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム2.5g、塩化マグネシウム6水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの）に対するそれぞれの4時間後および20時間後の加圧下吸収倍率を表6に示す。

【0057】【比較例8～9】850ミクロン以下の粒子径のカチオン性の架橋重合体粒子（A5）を100重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアミオン性の架橋重合体粒子（B1）、（B3）を各100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水溶性架橋重合体組成物（19）～（20）を得た。塩水（塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム2水和物0.25g、塩化マグネシウム6水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの）に対するそれぞれの4時間後および20時間後の加圧下吸収倍率を表6に示す。

【0058】【表6】

	水溶性架橋重合体組成物	カチオン性架橋重合体粒子	アミオン性架橋重合体粒子	嵩密度 (g/m <sup>1</sup> )	加圧下吸収倍率 (g/g)
	実施例8	(15)	(A1)	(B1)	4時間 20時間
実施例9	(16)	(A1)	(B3)	0.399	42.1 45.2
実施例10	(17)	(A2)	(B1)	0.373	41.4 44.6
実施例11	(18)	(A2)	(B3)	0.365	40.0 43.1
比較例8	(19)	(A5)	(B1)	0.621	29.0 34.4
比較例9	(20)	(A5)	(B3)	0.611	37.6 42.0

【0059】表6に見るように、嵩密度が0.5g/m<sup>1</sup>以下以下のカチオン性架橋重合体を用いた実施例8～11では、嵩密度が0.5g/m<sup>1</sup>を超えるカチオン性架橋重合体を用いた比較例8～9に比べて、4時間後、20時間後の加圧下吸収倍率が高い。4時間後の加圧下吸収倍率が高いということは、塩水の吸収速度が速いということである。20時間後の加圧下吸収倍率はほぼ飽和値を示すため、これが高いということは、加圧下における吸収倍率の飽和値（吸収量）が高いということである。

【実施例12～13】850ミクロン以下の粒子径のカチオン性の架橋重合体粒子（A1）、（A3）を各40重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアミオン性の架橋重合体粒子（B3）を60重量部とをそれぞれドライブレンドして100重量部の粒子状水溶性架橋重合

体組成物（21）～（22）を得た。塩水（塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム2水和物0.25g、塩化マグネシウム6水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの）に対するそれぞれの4時間後および20時間後の加圧下吸収倍率を表7に示す。

【0060】【比較例10】850ミクロン以下の粒子径のカチオン性の架橋重合体粒子（A5）を40重量部と、850ミクロン以下の粒子径のアミオン性の架橋重合体粒子（B3）を60重量部とをドライブレンドして100重量部の粒子状水溶性架橋重合体組成物（23）を得た。塩水（塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、

ウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、  
リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム  
二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5  
gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gと\*

\* したもの)に対する4時間後および20時間後の加圧下  
吸収倍率を表7に示す。

【0061】

【表7】

	水溶性架橋 重合体粗成物	カチオン性架橋 重合体粒子	アニオン性架橋 重合体粒子	嵩密度 (g/m <sup>3</sup> )	加圧下吸収倍率(g/g)	
	(21)	(A1)	(B3)		4時間	20時間
実施例12	(21)	(A1)	(B3)	0.431	40.5	44.2
実施例13	(22)	(A3)	(B3)	0.433	40.7	44.5
比較例10	(23)	(A5)	(B3)	0.623	37.1	41.3

【0062】表7に見るようすに、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>以下のカチオン性架橋重合体を用いた実施例12~13では、嵩密度が0.5g/m<sup>3</sup>を超えるカチオン性架橋重合体を用いた比較例10に比べて、4時間後、20時間後の加圧下吸収倍率が高い。4時間後の加圧下吸収倍率が高いということは、塩水の吸収速度が速いということである。20時間後の加圧下吸収倍率はほぼ飽和値を示すため、これが高いということは、加圧下における吸収倍率の飽和値(吸収量)が高いということである。

【参考例C-1】270gのアクリル酸、0.4gのN,N'-メチレンビスアクリルアミド、0.547gの過硫酸ナトリウム、0.157gの2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンを810gの脱イオン水中に溶解せしめ、単量体水溶液を調整し更に15分間窒素を吹き込んで脱気した。この単量体水溶液を浅いガラス皿に流し込み、更に25分間15mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して重合を行いポリアクリル酸架橋体ゲルを得た。

【0063】【比較例11】10%に希釈したポリエチレンimin水溶液(商品名:「E P O M I N P - 1 0 0 0」、株式会社日本触媒製)に対し、エチレングリコールジグリシルエーテル(商品名:「デナコールEX-810」、ナガセ化成製)を1.5モル%加えて60℃で16時間反応させて架橋ポリエチレンiminゲルを得た。得られた架橋ポリエチレンiminゲル3.7、4部(固形分として)と参考例C-1で得られたポリアクリル酸架橋体ゲル6.2、6部(固形分として)とを予め別々にエクストルーダーで細かく碎いた後、更に両者を混合し、得られた混合物をミートチャッパーを2回通過せしめることで、両者が均一に練られ柔らかいゲル同士がミクロドメインを形成した混練物が得られた。得られた混練物をオープン中60℃で16時間乾燥し、乾燥物に対して0.5%の無機微粒子(商品名:「エロジルA-200」、日本エロジル社製)を添加して、凍結乾燥し、850~150ミクロンの粒子を分取して、水溶性架橋重合体組成物(2.5)を得た。

【0065】このものの嵩比重は0.53g/m<sup>3</sup>で、脱塩量は0.29g/gであった。また1時間、4時間、20時間での加圧下吸収倍率(50g/cm<sup>2</sup>荷重下)はそれぞれ2.5、8g/g、31.5g/g、31.3g/gであった。

【実施例14】実施例12で得られた粒子状水溶性架橋重合体組成物(2.1)の嵩比重は0.431g/m<sup>3</sup>で、脱塩量は0.41g/gであった。また1時間、4時間、20時間での加圧下吸収倍率(50g/cm<sup>2</sup>荷重下)はそれぞれ3.5g/g、40.5g/g、44.2g/gであった。

【0066】比較例11、12、実施例14の比較から明らかなように、ドライブレンドにより得られた本発明の水溶性架橋重合体組成物は、ミクロドメインが形成された組成物と比べて、脱塩量および加圧下吸収倍率のそれれにおいて優れた値を示した。

【実施例15】2リットルのビーカーに、50重量%のポリエチレンimin水溶液(重量平均分子量約7万、水溶液粘度約17,000mPa·s、商品名:エボミンP-1050、株式会社日本触媒)1000gを入れた。次にこのポリマー水溶液を含泡させながら攪拌し、50ポリマー水溶液が白濁するまで攪拌を行った。その後、

架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製）を50gを添加し、溶液が均一になるまで混合した。この混合溶液を60°Cの恒温槽に入れ架橋反応を行ったところ約1分後にはゲル化が始まり5分後には水溶液は固化した。1時間後に取り出し、冷却後の体積を調べたところ、気泡の含有による体積の増加は元の溶液の体積に対して0.6%増加していた。この塊状ゲルを取り出し卓上粉碎機で850μm以下の粒子径に粉碎した後、60°Cの乾燥機で2時間乾燥した。この乾燥粒子に無機微粒子（商品名：エロジルR972、日本アエロジル社製）を1.5g添加して卓上粉碎機で粉碎して、850μm以下の水膨潤性架橋重合体粒子（A6）を得た。水膨潤性架橋重合体粒子（A6）の生理食塩水の無加圧下の吸収倍率は6.2g/gで高比重は0.287g/mlであった。

【0067】【実施例16】2リットルのビーカーに、40°Cのポリエチレンイミン（重量平均分子量約1万、粘度約20,000mPa·s、商品名：エボミンSP-200、株式会社日本触媒製）1000gを入れた。次に、このポリマーを含泡せながら攪拌し、ポリマーが白濁するまで攪拌を行った。その後、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製）を100g添加し、均一な混合物が形成されるまで混合した。この混合物を60°Cの恒温槽に入れ架橋反応を行ったところ、約2分後にはゲル化が始まり6分後には反応混合物は固化した。1時間後に取り出し冷却後の体積を調べたところ、気泡の含有による体積の増加は元の混合物の体積に対して約1.1%増加していた。この塊状ゲルを取り出し卓上粉碎機で850μm以下の粒子径に粉碎し、無機微粒子（商品名：エロジルR972、日本アエロジル社製）を3g添加し、卓上粉碎機で粉碎して、850μm以下の水膨潤性架橋重合体粒子（A7）を得た。水膨潤性架橋重合体粒子（A7）の生理食塩水の無加圧下の吸収倍率は6.1g/gで高比重は0.254g/mlであった。

【0068】【実施例17】実施例16において、架橋剤をアクリル酸7.5gに変更したこと以外は実施例16と同様にして、ポリエチレンイミンと架橋剤との混合物を調整した。次に、この混合物を60°Cの恒温槽に入\*

\* れ架橋反応を行ったところ約20分後にはゲル化が始まり30分後には反応混合物は固化した。1時間後にこの塊状ゲルを取り出し卓上粉碎機で850μm以下の粒子径に粉碎し、無機微粒子（商品名：エロジルR972、日本アエロジル社製）を3g添加し、卓上粉碎機で粉碎して、850μm以下の水膨潤性架橋重合体粒子（A8）を得た。水膨潤性架橋重合体粒子（A8）の生理食塩水の無加圧下の吸収倍率は5.2g/gで高比重は0.272g/mlであった。

10 【0069】【実施例18】実施例16と同様の操作を行い架橋剤の混合を行った後、得られた混合物を60°Cの減圧装置に投入し2000mmHgから0.1mmHgの減圧状態で含有気泡を膨張させて架橋反応を行った。約2分後にはゲル化が始まり6分後には反応混合物は固化した。1時間後に取り出し冷却後の体積を調べたところ気泡の含有による体積の増加は元の混合物の体積に対して約200%増加していた。この塊状ゲルを取り出し卓上粉碎機で850μm以下の粒子径に粉碎し、無機微粒子（商品名：エロジルR972、日本アエロジル社製）を3g添加し、卓上粉碎機で粉碎して850μm以下の水膨潤性架橋重合体粒子（A9）を得た。水膨潤性架橋重合体粒子（A9）の生理食塩水の無加圧下の吸収倍率は7.7g/gで高比重は0.211g/mlであった。

11 【0070】【実施例19～22】（酸塩基混合組物）

粒子径が500～3000μmの範囲であるカチオン性の水膨潤性架橋重合体粒子（A6）～（A9）を各100重量部と、850μm以下の粒子径のアニオン性の水膨潤性架橋重合体粒子（B2）100重量部とをそれぞれドライブレンドして200重量部の粒子状水膨潤性架橋重合体組成物（24）～（27）を得た。塩水（塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの）に対するそれぞれの4時間後の加圧下吸収倍率と、20時間後の加圧下吸収倍率を表8に示した。

12 【0071】

【表8】

	水膨潤性架橋重合体組成物	カチオン性架橋重合体粒子	アニオン性架橋重合体粒子	高密度 (g/ml)	加圧下吸収倍率(g/g)	
					4時間	20時間
実施例19	(24)	(A6)	(B2)	0.383	41.2	47.5
実施例20	(25)	(A7)	(B2)	0.389	41	45.2
実施例21	(26)	(A8)	(B2)	0.412	40.3	44.2
実施例22	(27)	(A9)	(B2)	0.352	40.5	42.3

【0072】

【発明の効果】本発明にかかる水膨潤性架橋重合体組成物は、アニオン性の水膨潤性架橋重合体粒子とカチオン

性の水膨潤性架橋重合体粒子とを組み合わせているので、前者の有する酸性基と後者の有する塩基性基とが中和構造をとり、それそれが水膨潤性となるので、従来の

中和された吸水性樹脂よりも優れた膨潤性が発揮できる。さらに、従来の中和処理された吸水性樹脂では問題となっていた電解質を取り込み、塩効果を抑制することができ、結果として、電解質溶液の吸収能力を従来に比べて飛躍的に高めることができる。しかも、加圧下の吸収諸特性に優れた実用性の高い水膨潤性架橋重合体組成物である。

【0073】本発明にかかる水膨潤性架橋重合体は、上記本発明の水膨潤性架橋重合体組成物を容易に得させる。そして、本発明にかかる水膨潤性架橋重合体の製造方法は、上記本発明の水膨潤性架橋重合体組成物の製造方法は、上記本発明にかかる水膨潤性架橋重合体組成物を容易に得させる。本発明にかかる水膨潤性架橋重合体組成物の製造方法は、上記本発明の水膨潤性架橋重合体組成物を容易に得させる。本発明にかかる吸水性物品は、上記本発明\*

\*にかかる水膨潤性架橋重合体組成物を構成材料とするため、加圧下の吸収諸特性に優れた実用性の高い物品である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例A-3で得られた架橋重合体粒子（A3）の電子顕微鏡写真（倍率30,000倍）である。

【図2】 比較例A-2で得られた架橋重合体粒子（A5）の電子顕微鏡写真（倍率30,000倍）である。

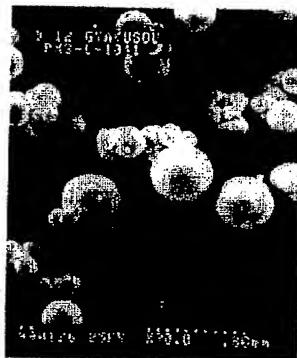
【図3】 実施例1～4、比較例1～4で得られた水膨潤性架橋重合体組成物（1）～（8）の4時間後の加圧下吸収倍率を示す。

【図4】 実施例1～4、比較例1～4で得られた水膨潤性架橋重合体組成物（1）～（8）の20時間後の加圧下吸収倍率を示す。

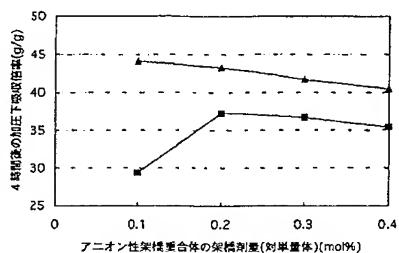
【図1】



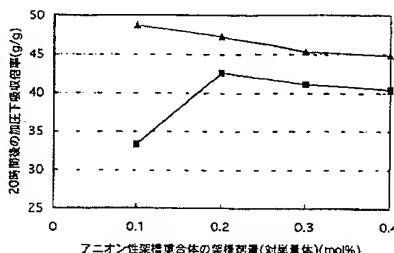
【図2】



【図3】



【図4】



—▲— 実施例 1~4 (水溶性架橋重合体組成物(1)~(4))  
—■— 比較例 1~4 (水溶性架橋重合体組成物(5)~(8))

—▲— 実施例 1~4 (水溶性架橋重合体組成物(1)~(4))  
—■— 比較例 1~4 (水溶性架橋重合体組成物(5)~(8))